

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-151202

(43)Date of publication of application : 09.08.1985

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

(21)Application number : 58-154126

(71)Applicant : YUKA MERAMIN KK

(22)Date of filing : 25.08.1983

(72)Inventor : KOEDA KIKUO  
ITO TSUTOMU

## (54) MANUFACTURE OF BORON NITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture high purity boron nitride at a relatively low temp. in a high yield by reacting boric acid or a metallic borate with a nitrogen-contg. compound to form a compound contg. boron and nitrogen atoms and by heating the compound contg. boron and nitrogen atoms in a nonoxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: A compound contg. boron and nitrogen atoms is formed by reacting a boron compound selected among boric acid such as boric acid anhydride and orthoboric acid and metallic borates such as borax and sodium perborate with a nitrogen-contg. compound capable of bonding to the boron compound such as urea, melamine or guanidine hydrochloride. The compound contg. boron and nitrogen atoms is heated at  $\geq 600^{\circ}$  C in an atmosphere of an inert gas or a reducing gas to manufacture boron nitride. By this method, high purity boron nitride can be manufactured at a relatively low temp. in a high yield, and prismatic or needlelike crystals can be obtd. besides conventional flaky crystals, so a new use for boron nitride can be found in the field of fine ceramics.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-151202

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月9日

C 01 B 21/064

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 窒化ホウ素の製造方法

⑯ 特 願 昭58-154126

⑰ 出 願 昭58(1983)8月25日

⑱ 発 明 者 小 枝 幾 久 雄 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田14番地 油化メラミン株式会社内

⑲ 発 明 者 伊 藤 力 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田14番地 油化メラミン株式会社内

⑳ 出 願 人 油化メラミン株式会社 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田14番地

㉑ 代 理 人 弁理士 厚田 桂一郎

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ホウ素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ホウ酸およびホウ酸の金属塩から選ばれた1種またはそれ以上のホウ素化合物と、(B)当該ホウ素化合物と結合し得る1種以上の含窒素化合物とから、予めホウ素原子と窒素原子とが共存する化合物を形成せしめ、次いで当該化合物を不活性ガスまたは還元性ガスの雰囲気中で600℃以上の温度に加熱することを特徴とする窒化ホウ素の製造方法。

(2) 含窒素化合物がメラミンである、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) ホウ素原子と窒素原子とが共存する化合物の形成が溶媒中で行われる、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は窒化ホウ素の製造方法に関するものである。

窒化ホウ素は化学的にも熱的にも安定で、優れた電気絶縁性を有し、高温用潤滑剤や離型材としての用途の他、いわゆるニューセラミックスの一つとして耐熱耐蝕用や電気関係部材に用いられ、今後更に種々の用途への発展が期待される材料である。

従来窒化ホウ素を製造する方法としては(1) ホウ酸、ホウ酸塩、またはホウ素酸化物等をアンモニアガスで(場合により塩化アンモニウムの存在下に)還元窒化する方法、および(2) ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等を含窒素化合物と混合して、窒素ガスまたはアンモニアガス中で還元窒化する方法が工業的に行われている。その他、単体ホウ素を窒素ガスまたはアンモニアガス中で加熱する方法、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ素酸化物等を金属シアン化物と共に加熱する方法、ホウ素のハロゲン化物または水素化物もしくはホウ素と金属との化合物をアンモニアガス中で加熱する方法、あるいはOaB<sub>3</sub>等のホウ化物を窒素の存在下で加熱する方法等があるが、いずれも特殊な原料を使用

するなど種々の問題点があり、実験室的に行われているにすぎない。

工業的に行われている前記二つの方法においても、ホウ酸、ホウ酸塩等の融点が低く、アンモニアガスあるいはアンモニアガスと窒素ガスとの混合ガスによつて還元窒化される温度領域では液相となるため、反応ガスとの接触状態が不良となり、反応率が低いという問題がある。

この問題を解決するため、いくつかの方法が採用されている。一つは炭酸カルシウムやリン酸カルシウム、場合によつては窒化ホウ素を担体として加え、溶融したホウ酸あるいはホウ酸塩が担体表面を薄く覆うような状態で900℃以上で反応させて粗製の窒化ホウ素を得たのち、塩酸等で添加物を除去し、1800℃で熱処理して窒化ホウ素の粉末を得る方法である。この方法は添加物の除去工程が必要であり、大巾なコストアップとなり、かつ、添加物の完全除去が困難である。他の方法としてはホウ砂等に尿素、ジシアンジアミド、メラミンなどの含窒素化合物を混合し、800～

1200℃で溶融しない中間体を形成させつつ、窒素などの不活性ガスあるいは水素ガス等の還元性ガス中で反応させる方法がある（特開昭47-27200号）。この方法では添加する含窒素化合物とホウ酸塩等との配合比率を狭い範囲内で調整する必要があり、かつ、混合を充分均一に行う必要がある。配合比率が悪かったり、あるいは混合が不均一の場合、反応率が悪くなり、未反応物が残存し、その結果、得られたスポンジ状生成物を粉砕して副生物や未反応物を水洗除去し、再度1800℃のアンモニア気流中で熱処理する必要がある。

これらの方法では、高温反応によつて生成した窒化ホウ素を粉砕して添加物や副生物を除去する精製工程および高温での再焼成が必要であり、工程上からもエネルギー消費の点からも改善が望まれる。また、得られる窒化ホウ素は通常りん片状の結晶であり、この結晶形状の調節は困難で、窒化ホウ素の焼結特性の改善、他のセラミックス材料との混合焼結、複合材料としての利用等の応用

面において、窒化ホウ素の結晶形状による制約が避けられなかつた。

本発明は、比較的低い温度で、しかも高純度の窒化ホウ素を高収率で製造することのできる方法を提供するもので、しかも得られる窒化ホウ素の結晶形状を、従来のりん片状結晶の他に柱状や針状の結晶形状のものを得ることができ、窒化ホウ素のファインセラミックスとしての分野で、その利用に新しい局面を期待しうる素材を提供するものである。

即ち本発明は、ホウ酸およびホウ酸の金属塩から選ばれた1種またはそれ以上のホウ素化合物と、当該ホウ素化合物と結合し得る1種以上の含窒素化合物とから、予めホウ素原子と窒素原子とが共存する化合物を形成せしめ、次いで当該化合物を不活性ガスまたは還元性ガスの雰囲気中で800℃以上の温度に加熱することを特徴とする窒化ホウ素の製造方法である。

本発明においては、まずホウ素化合物と含窒素化合物とからホウ素原子と窒素原子とが共存する

化合物が形成される。用いられるホウ素化合物はホウ酸およびホウ酸塩であり、例えば無水ホウ酸（酸化ホウ素）、オルトホウ酸、メタホウ酸、テトラホウ酸、ホウ酸リチウム、ホウ酸カリ、ホウ砂、過ホウ酸ナトリウム等であり、ホウ酸のアルカリ土類金属塩も用いることができる。含窒素化合物としては、例えば尿素、メラミン、メラム、メレム、メロン、ジシアンジアミド、アンメリド、アセトグアナミン等のグアナミン類、および塩酸グアニジン、塩酸メラミン、リン酸メラミン、シュウ酸メラミン等の含窒素化合物の塩類等がある。

これらのホウ素化合物と含窒素化合物との反応を行わせる際の媒体としては、水をはじめ殆んどあらゆる溶媒が使用し得る。即ち、水以外にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アミルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチル、

酪酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、<sup>ギ酸メチル</sup>ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル等のエステル類、乳酸ブチル、乳酸イソプロピル、乳酸エチル、オキシプロピオン酸エチル等のアルコールエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ガソリン、石油ナフサ、ミネラルスピリット、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族および芳香族炭化水素類、その他ケトンエステル類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類等をそれぞれ単独あるいは混合して用いることができる。一般に溶媒が水の場合はりん片状の窒化ホウ素が、水とグリセリン、メタノール、イソプロパノール、エタノール、プロピレングリコール、テトラヒドロフラン等の親水性溶剤との混合物のときは針状、柱状の窒化ホウ素が得られる。

ホウ素化合物と含窒素化合物との反応により得られる化合物中のホウ素原子と窒素原子との含有比率は、使用される原料化合物の種類により異なるが、一般的には合成された化合物中のホウ素原

子を窒化するに必要最小限以上の窒素原子を含有することが望ましく、特に合成後の焼成においてヘリウム、アルゴン等の窒素を含まない不活性ガスの雰囲気を用いられる場合には、これが必須条件である。ホウ素原子に対して過剰の窒素原子の存在は、それが付加された含窒素化合物であつても、また付加されない過剰の含窒素化合物であつても、焼成による窒化ホウ素の合成に際して、分解や昇華等によつて放散され、除去される。

ホウ素化合物と含窒素化合物との反応条件は任意であるが、経済性および安全性の点から常温常圧が好ましく、得られた生成物は戸過、遠心分離等の通常の方法で媒体から分離され、そのまま、あるいは必要ある場合は洗浄乾燥後、焼成工程に移される。

ホウ素化合物と含窒素化合物とから合成された化合物は600℃以上の温度、好ましくは1600℃以下の温度で焼成される。これより低い温度では窒化ホウ素の生成反応が十分に進行せず、またこれ以上の高温は装置の材質が問題となり、経済

的にも不利である。焼成はアルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスまたはアンモニア、水素等の還元性ガスもしくはこれらの混合ガスの雰囲気で行われるが、経済性や安全性の面から工業的には窒素ガスまたはアンモニアガスもしくは両者の混合ガスを用いるのが有利である。

本発明による窒化ホウ素の製造は、ホウ素化合物と含窒素化合物とより合成される化合物が、合成に際して使用される溶媒の種類や合成条件によつて種々の結晶形状のものを得ることができ、これを焼成して窒化ホウ素に変換した場合に、もとの結晶形態がそのまま維持されている場合が多いという意外な事実が見出された。従つて本発明の方法によつて、種々の形態の窒化ホウ素粉末を製造することができ、ニューセラミックスとして、また複合材料として、今後の利用に新しい展開が期待される。また原料としてのホウ素化合物に不純物が含まれていても、含窒素化合物と塩または付加物を合成する際に精製が行われ、必要ある場合には洗浄等により更に高純度化が行われ、それ

を焼成することにより極めて純度の高い窒化ホウ素が容易に得られる。即ち、ファイナセラミックス用途としての窒化ホウ素においては微量の不純物の混入が製品物性に影響を与えるので、原料調製の段階で必要とされる精製工程は、本発明においては省略することが可能である。また、窒化ホウ素が生成される焼成工程においても、その焼成温度が従来よりも低く、かつ、従来法で必要とされる生成窒化ホウ素の不純物除去工程やそれに伴う再焼成がなくなるので、原料精製と併せて省エネルギーが達成され、工業上経済的に大きな利点を有する。

#### 実施例 1

100ml 容のガラス製ビーカーに、純水80mlを入れ、それにオルトホウ酸2.4gおよびメラミン1.6gを加え、攪拌しながら室温で1時間反応させた後、メンブランフィルターで戸過した。得られたケーキを105℃で3時間乾燥し、大きさ数μmの微細結晶粉末3.8gを得た。この粉末を化学分析したところ、ホウ酸：メラミンのモル比が

2:1の塩であつた。この粉末の示差熱分析図を第1図に示す。この図で明らかなように、単一ピークを示し、塩が形成されていることが認められる。

このようにして得られたホウ酸メラミンをニッケル製シャーレにいて、アルミナ製円筒中に置き、窒素ガスを通しながら電気炉により1000℃で2時間焼成した後冷却した。第2図に示す粒径が2~10μmのりん片状結晶の微粉末が得られ、この粉末を赤外線吸収スペクトル(IR)およびX線回折で調べたところ、窒化ホウ素であることが確認された。

#### 比較例1

オルトホウ酸20gとメラミン20g(オルトホウ酸:メラミン=2モル:1モル)をよく混合し、ニッケル製シャーレに入れ、アルミナ製円筒中に置き、窒素ガスを通しながら電気炉により1000℃で2時間焼成した後冷却した。5~20μmのりん片状結晶粉末が得られ、この粉末をIRおよびX線で調べたところ、窒化ホウ素の他に、

mLを入れ、更にオルトホウ酸1.2gおよびメラミン1.2gを加えて攪拌し、室温で3時間反応させた。戸過して得られた合成物を実施例1と同様にして800℃で3時間焼成した。太さ2~5μm、長さ10~20μmの柱状の窒化ホウ素が得られた。ホウ酸メラミンを合成した際には明らかに未反応のメラミンが存在していたが、焼成により未反応メラミンは消失し、得られた窒化ホウ素のX線回折では純粋な窒化ホウ素であることが認められた。

#### 実施例5

純水80mL、オルトホウ酸4.5gおよびメレム3.2gを用いて実施例1と同様にして合成した結果、太さ2~3μm、長さ5~20μmの柱状結晶と未反応メレムと推定される約2μmの結晶との混合粉末を得た。この粉末を実施例1と同様にして、1000℃で2時間焼成したところ、太さ1~2μm、長さ3~15μmの柱状結晶粉末を得た。この結晶粉末はIRおよびX線回折によつて、ほぼ純粋な窒化ホウ素であることが確認された。

#### 実施例6

無水ホウ酸が存在していることが認められた。なお、オルトホウ酸とメラミン混合物の示差熱分析図を第3図に示す。この図は第1図と明らかに異なり、混合物パターンを示している。

#### 実施例2

ホウ酸メラミンを合成する際に、媒体として純水80mLの代わりにイソプロピルアルコール72mLと純水8mLの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様に行つた。合成されたホウ酸メラミンは太さ2~5μm、長さ10~20μmの柱状結晶で、これを焼成して得られた窒化ホウ素も第4図に示すように太さ1~3μm、長さ5~15μmの柱状であつた。

#### 実施例3

ホウ酸メラミンの合成の際の媒体として、メタノール56mLと純水24mLとの混合溶媒を用いた以外はすべて実施例1と同様に行つて窒化ホウ素を製造した。得られた窒化ホウ素の形状は太さ約0.5μm、長さ約10μmの針状物であつた。

#### 実施例4

100mL容のガラス製ビーカーにアセトン80

実施例5においてオルトホウ酸を1.4g用い、メレムの代わりにアセトグアナミンを2.7g用いて、他は全く同様<sup>(行つた)</sup>に合成した結果、2~10μmの大きさのりん片状のほぼ純粋な窒化ホウ素が得られた。

#### 実施例7

実施例1において焼成時の雰囲気として窒素ガスの代わりにアンモニアガスを用いた。得られた窒化ホウ素は2~10μmの大きさのりん片状であつた。

#### 実施例8

100mL容のガラス製ビーカーに純水80mLをとり、メラミン/H<sub>2</sub>O=1/1(モル比)の塩酸メラミン13gおよびオルトホウ酸カリ19gを加え、マグネチックスターで攪拌しながら室温で1時間反応させた。メンブランフィルターで戸過し、戸液中にK<sup>+</sup>およびCl<sup>-</sup>が認められなくなるまで純水で洗浄した。得られたケーキを105℃で3時間乾燥し、大きさ0.5~5μmのりん片状結晶粉末を得た。この粉末をニッケル製シャーレ

に入れてアルミナ製円筒中に置き、窒素ガスを通しながら1000℃の電気炉中で2時間焼成した後冷却した。得られた0.3~3 $\mu$ mのりん片状結晶粉末はIRおよびX線回折によつて窒化ホウ素であることが確認された。

#### 実施例9

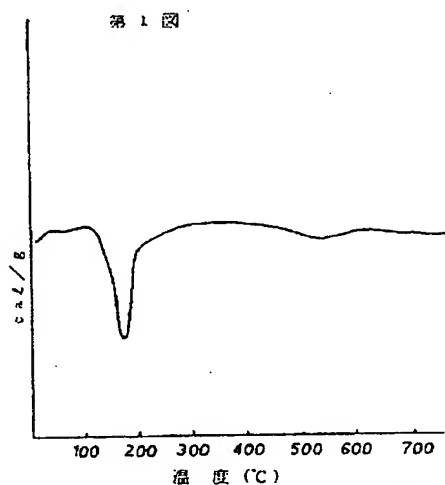
実施例1において焼成を600℃で行つた。得られた粉末はIRおよびX線回折によつて、ほぼ純粋な窒化ホウ素であることが確認された。

#### 比較例2

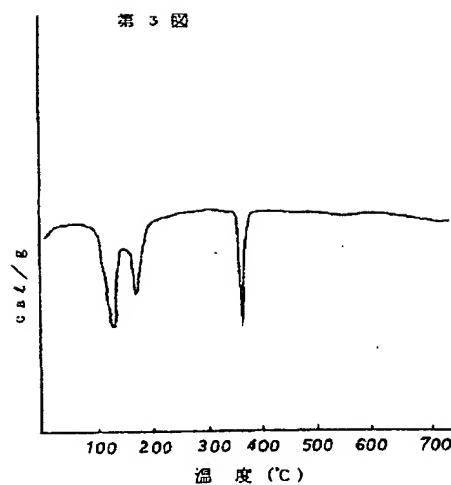
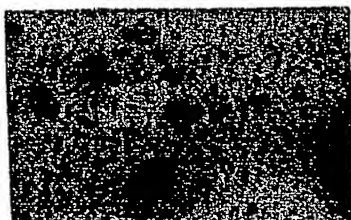
比較例1における焼成温度を600℃とした。得られた粉末をIRおよびX線で調べたところ、窒化ホウ素の他にホウ酸アンモニウムが存在しており、また、ケルダール法により分析した結果、多量の窒素が検出され、未反応のメラミンもしくはメラミンの脱アンモニア縮合物が残存しているものと推定される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図と第3図は示差熱分析図であり、第2図と第4図は窒化ホウ素の結晶構造を示す顕微鏡写



第2図



第4図



手続補正書 (自発)

昭和57年9月12日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第154126号

2. 発明の名称 窒化ホウ素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県鹿嶋郡神 町大字東和田14番地  
氏名(名称) 油化メラミン株式会社  
代表取締役 平岩 和夫

4. 代理人

住所 東京都新宿区西新宿7丁目11番15号  
ミヤコビル 電話(03)369-2835  
氏名 (7808) 弁理士 厚田 桂一郎

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

手続補正書 (方式)

昭和60年2月20日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第154126号

2. 発明の名称

窒化ホウ素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県鹿嶋郡神 町大字東和田14番地  
名称 油化メラミン株式会社  
代表取締役 平岩 和夫

4. 代理人

住所 東京都新宿区西新宿7丁目11番15号  
ミヤコビル 電話(03)369-2835  
氏名 (7808) 弁理士 厚田 桂一郎

5. 補正命令の日付

昭和60年1月28日(発送日:昭和60年2月5日)

6. 補正により増加する発明の数

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の対象

昭和58年9月22日提出手続補正書(自発)の  
「補正をする者」の住所の欄

8. 補正の内容

別紙の通り(手続補正書の提出書)

特許庁  
60.2.21  
出版第三課

特開昭60-151202(6)

(1) 明細書第15頁第17行と第18行との間に  
次のとおり実施例10を追加する。

実施例10

実施例2において得られたホウ酸メラミンをニ  
ツケル製シャーレに入れてアルミナ製円筒中に置  
き、空気雰囲気下200℃で1時間保持して脱水  
を行つた。次いで窒素ガスにて空気を置換し、窒  
素ガス雰囲気下で1000℃まで2時間加熱焼成  
を行つた後、急冷して太さ1~3mm、長さ5~15  
mmの柱状の窒化ホウ素の結晶を得た。

以上

手続補正書 (自発)

昭和58年9月22日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第154126号

2. 発明の名称

窒化ホウ素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県鹿嶋郡神 町大字東和田14番地  
名称 油化メラミン株式会社  
代表取締役 平岩 和夫

4. 代理人

住所 東京都新宿区西新宿7丁目11番15号  
ミヤコビル 電話(03)369-2835  
氏名 (7808) 弁理士 厚田 桂一郎

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容